

1/5/1  
DIALOG(R) File 352:DERWENT WPI  
(c) 1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009567193  
WPI Acc No: 93-260741/199333  
XRAM Acc No: C93-115721  
XRPX Acc No: N93-200648

Erasable optical information recording medium, permitting stable re-recording with high contrast ratio - has recording layer contg. germanium telluride-antimony telluride-antimony intermetallic cpd., and yttria protective layer

Patent Assignee: HOYA CORP (HOYA )  
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Main IPC    | Week     |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|-------------|----------|
| JP 5174422 | A    | 19930713 | JP 91338753 | A    | 19911220 | G11B-007/24 | 199333 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 91338753 A 19911220

Patent Details:

| Patent     | Kind | Lan | Pg | Filing Notes | Application | Patent |
|------------|------|-----|----|--------------|-------------|--------|
| JP 5174422 | A    | 9   |    |              |             |        |

Abstract (Basic): JP 5174422 A

Erasable optical information recording medium has a recording and a protective layer on a board. The recording layer contains cpd. of formula  $((GeTe)_x(SbTe_3)_{1-x})$  100-A SbA (A = 20-80 at.%; x = 0.25-1). The protective layer is formed on the recording layer and contains Y203.

In another new medium, 0-15 at.% of Sb in the recording layer is substd. with Bi; and 0.15 at.% of Te is substd. with Se. Opt. 0-85 mol% of Y203 in the protective layer is substd. with ZnS.

The substitution of Sb with Bi reduces the deletion time further. The substitution of Te with Se allows a redn. of the laser power and reduces the deletion time still further. The substitution of Y203 with ZnS allows a redn. of the laser power without impairing the function of the protective layer.

USE/ADVANTAGE - The medium has a high contrast ratio in the recording and deletion states, permits 1 million or more repeated recording and deletions and prolonged storage of information and requires a reduced deletion time.

Dwg. 1/1

Title Terms: ERASE; OPTICAL; INFORMATION; RECORD; MEDIUM; PERMIT; STABILISED; RECORD; HIGH; CONTRAST; RATIO; RECORD; LAYER; CONTAIN; GERMANIUM; TELLURIDE; ANTIMONY; TELLURIDE; ANTIMONY; INTERMETALLIC; COMPOUND; YTTRIA; PROTECT; LAYER

Derwent Class: G06; L03; P75; T03; W04

International Patent Class (Main): G11B-007/24

International Patent Class (Additional): B41M-005/26

File Segment: CPI; EPI; EngPI

(1)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-174422

(43)公開日 平成5年(1993)7月13日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 序内整理番号 F I 技術表示箇所  
G 11 B 7/24 5 3 6 7215-5D  
B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24 5 1 1 7215-5D  
8305-2H B 41 M 5/ 26 X

審査請求 未請求 請求項の数 3(全 9 頁)

|          |                  |         |  |
|----------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平3-338753      | (71)出願人 | 000113263<br>ホーヤ株式会社<br>東京都新宿区中落合2丁目7番5号 |
| (22)出願日  | 平成3年(1991)12月20日 | (72)発明者 | 宮園 泰<br>東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内        |
|          |                  | (72)発明者 | 吉田 修治<br>東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内       |
|          |                  | (74)代理人 | 弁理士 中村 静男                                |

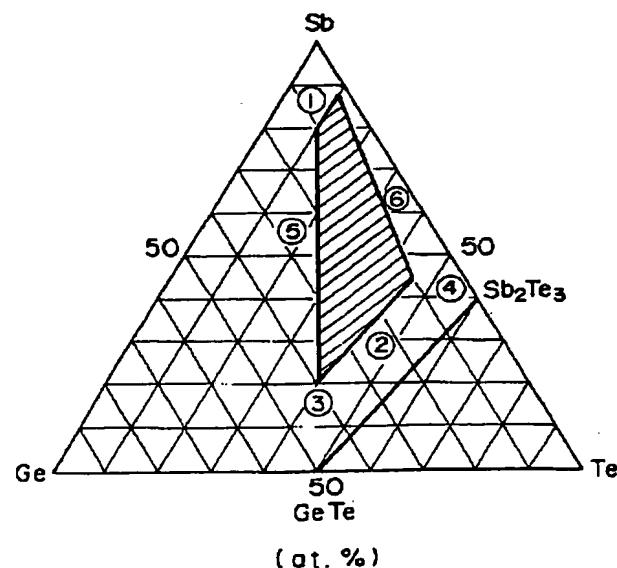
(54)【発明の名称】 書換え可能型光情報記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 高いコントラスト比を伴った記録・消去を10°回以上にわたって安定に繰り返すことのできる書換え可能型光情報記録媒体を提供する。

【構成】 本発明の書換え可能型光情報記録媒体は、基板上に、記録層を有し、この記録層は、一般式  

$$[(GeTe)_x(Sb_2Te_3)_{1-x}]_{100-A} Sb_A$$
 (ただし式中、Aは20～80 mol%であり、xは0.25～1である)で表される成分を含有するものであり、かつ、この記録層の少なくとも上面に、 $Y_2O_3$ を含有する保護層を有することを特徴とする。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に記録層を有し、この記録層は、一般式

$$[(G_e T_e), (S_b, T_e), \dots]_{100-x} S_b,$$

(ただし式中、Aは20~80 at.%であり、xは0.25~1である)で表される成分を含有するものであり、

かつ、この記録層の少なくとも上面に、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する保護層を有することを特徴とする書換え可能型光情報記録媒体。

【請求項2】 記録層中のS<sub>b</sub>の0~15 at.%をB<sub>i</sub>に、T<sub>e</sub>の0~15 at.%をS<sub>e</sub>に、置換することを特徴とする請求項1記載の書換え可能型光情報記録媒体。

【請求項3】 保護層中のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の0~85 mol%をZnSに置換することを特徴とする請求項1または2記載の書換え可能型光情報記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、書換え可能型光情報記録媒体に係り、詳しくは光を照射し、記録層の構造変化(相変化)に伴う反射率(あるいは透過率)の変化を生じさせることにより記録を行い、加えて、記録部分に再度、光照射を行い可逆的に元の状態に戻すことにより記録の消去が可能な書換え可能型光情報記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 書換え可能型光情報記録媒体は、高い記録密度を特長とするため、大容量記録装置への応用が期待されている。

【0003】 一般に、書換え可能型光情報記録媒体は、その記録層の非晶質と結晶質の間の相変化の際に起こる反射率の変化を利用し、記録を行うものである。すなわち、非晶質の状態が記録状態に相当し、結晶化すれば、記録が消去されたことになる。

【0004】 この種の書換え可能型光情報記録媒体において先ず要求されるのは、

(a) 非晶質(記録)状態における反射率と結晶質(消去)状態における反射率との差が十分に大きいことである。この反射率の差は、記録及び消去の際のレーザーのパワー、並びにそのレーザーの照射時間によって多少変化するが、例えば、コントラスト比Cを、

$$C = (V_c - V_s) / V_c \times 100 (\%)$$

[ここにV<sub>s</sub>は非晶質状態の光電変換素子出力電圧(記録信号)を、V<sub>c</sub>は結晶質状態の光電変換素子出力電圧(消去信号)を意味する。]と定義すると、コントラスト比が25%以上、好ましくは30%以上であることが必要とされる。

【0005】 次に、光情報記録媒体が書換え可能な光情報記録媒体として実用に供するためには、

(b) 一定の情報を記録し、それを消去して新たな情

報を記録するという操作を繰り返し行なってもコントラスト比等の性質において初期の性能を維持できるものでなければならず、例えばコンピューターの外部メモリ用としては、この繰り返し回数が10<sup>4</sup>回以上であることが必要とされる。

【0006】 さらに、光情報記録媒体としては、

(c) 一定の情報を記録したままで長期間の保存に耐えるものでなければならず、実用的には、通常の保存条件で10年以上の保存に耐えるものであることが必要とされる。換言すると、情報が記録された非晶質状態が、例えば室温で10年間安定に維持されなければならない。これはガラス材料の物性面からみると熱的安定性ということになるが、この熱的安定性は結晶化温度(T<sub>x</sub>)と結晶化の活性化エネルギー(E)で決まり、前記の程度の安定性を得るためにには、T<sub>x</sub>=120°C以上、E=2.0 eV以上であることが必要とされる。

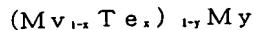
【0007】 ところで一般に、書換え可能型光情報記録媒体への情報の記録は、レーザ光を約1μmφに集光して記録膜に照射して記録膜の照射部分を溶融し、急冷して非晶質状態にすることで行なわれ、また、記録されている情報の消去は、レーザ光の出力を前記記録時よりも小さくして記録膜に照射し、記録膜の融点よりも低温で、かつガラス転位点よりも高い温度に加熱するとともに、その照射時間を前記記録時よりも長くすることにより結晶質状態にすることで行なわれる。

【0008】 すなわち、このような書換え可能型光情報記録媒体においては、記録時におけるレーザ光の照射時間は十分に短時間にできるが、消去時におけるレーザ光の照射時間は、記録膜が有効に結晶化されるまでに一定以上の時間を要することから比較的長い時間が必要である。

【0009】 この記録あるいは消去に要する時間の長短は、この種の書換え可能型光情報記録媒体の性能を決める極めて重要な因子の一つであり、消去に要する時間が長いとそれだけ性能が落ちることになるので、この消去時間をできるだけ短くすることが要請される。例えば、消去時間として数μsec以上必要であった従来のものでは、1μmφに集光される記録専用のレーザ装置と、一つの部分に照射される時間を長くするためにビームを長楕円状にした消去専用のレーザ装置(例えば、半導体レーザ装置が用いられる)との2つのレーザ装置が必要であったが、消去時間を、例えば0.2μsec以下にすることができるれば、これら記録・消去を1つのレーザ装置で行なうことができるようになり、光ヘッドの軽量・小型化、アクセスタイムの短縮化等も可能となる。従って書換え可能型光情報記録媒体は、(d) 結晶化時間が短かく、消去時間が例えば0.2μsec以下と短いものであることも要請される。

【0010】 従来より、種々の光情報記録媒体が開発されており、例えば、特開昭62-222442号公報に

は下記の一般式で表わされる組成の合金膜を記録層に有する書換え可能型記録媒体が開示されている。一般式：



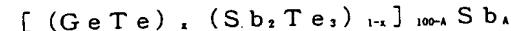
(ただし、一般式における  $x$ 、 $y$  はそれぞれ 55 at. %  $\leq x \leq 65$  at. %、 $y \leq 20$  at. % であり、 $M_V$  は V 族元素であり、 $M$  は、 $Ag$ 、 $Al$ 、 $As$ 、 $Au$ 、 $Bi$ 、 $Cu$ 、 $Ga$ 、 $Ge$ 、 $In$ 、 $Pb$ 、 $Pd$ 、 $Pt$ 、 $Sb$ 、 $Se$ 、 $Si$ 、 $Sn$  および  $Zn$  からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表わす)

### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭62-222442号公報の書換え可能型光情報記録媒体では、高いコントラスト比を伴った記録・消去を  $10^6$  を超えて安定に行うことができないという問題点がある。したがって、本発明の目的は、上記の条件 (a)、(b)、(c) および (d) のすべてを満たし、高いコントラスト比を伴った記録・消去を  $10^6$  回以上にわたって安定に繰り返すことのできる書換え可能型光情報記録媒体を提供することにある。

### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、本発明の書換え可能型光情報記録媒体は、基板上に、記録層を有し、この記録層は、一般式



(ただし式中、 $A$  は  $20 \sim 80$  mol% であり、 $x$  は  $0.25 \sim 1$  である) で表される成分を含有するものであり、かつ、この記録層の少なくとも上面に、 $Y_2O_3$  を含有する保護層を有することを特徴とする。また、本発明の書換え可能型光情報記録媒体においては、記録層中の上記  $Sb$  の  $0 \sim 15$  at. % を  $Bi$  に、上記  $Te$  の  $0 \sim 15$  at. % を  $Se$  に置換することおよび/または保護層中の上記  $Y_2O_3$  の  $0 \sim 85$  mol% を  $ZnS$  に置換することが可能である。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の書換え可能型光情報記録媒体は、基板上に記録層を有する。ここに「基板上に記録層を有する」とは基板上に直接記録層を設ける場合および基板上に下地層などを設けたのち、記録層を設ける場合の両者を含む意味である。

【0014】記録層の組成範囲は、これを必須の 3 成分 ( $Ge$ 、 $Te$ 、 $Sb$ ) で表すと図 1 の斜線部となる。以下、上記記録層の組成の限定理由を図 1 にもとづいて説明する。図において ■ の部分、すなわち一般式中の  $A$  が 80 at. % を超え、 $Sb$  の含有量が多くなりすぎると、非晶質化するために要する冷却速度が極めて速くなるため、非晶質化が難しくなり、記録を安定に行うことが困難となる。また、図 ■ の部分、すなわち  $A$  が 20 at. % 未満では、結晶化温度 ( $T_x$ ) が低くなり好ましくない。したがって、 $A$  は  $20 \sim 80$  at. % とする。好ましくは  $25 \sim 75$  at. %、より好ましくは  $30 \sim 70$  at.

% である。

【0015】図 1において ■ の部分、すなわち  $GeTe$  の含有量が多くなりすぎると、非晶質化と結晶質化の間に生ずる体積変化が大きくなるため、記録層が割れることもあり、記録・消去の繰り返し精度が悪化する。また ■ の部分、すなわち  $Sb_2Te_3$  の含有量が多くなりすぎると、結晶化温度 ( $T_x$ ) が低くなり一定の情報を記録したままで長期間の保存に耐えることが難しくなるとともに、結晶質化が難しくなるため記録の消去時間が長くなる。さらに ■ の部分、すなわち  $x$  が 1 を超えると、上記した ■ の部分の問題点や ■ の部分の問題点が表れやすく、また ■ の部分、すなわち  $x$  が  $0.25$  未満では上記した ■ の部分の問題点や ■ の部分の問題点が表れやすい。したがって、 $x$  は  $0.25 \sim 1$  に限定される。好ましくは  $0.30 \sim 0.90$  である。

【0016】本発明によれば、記録層の上記  $Sb$  の一部を  $Bi$  で置換することによって記録の消去時間をさらに短縮させる効果がある。しかし、 $Sb$  の  $15$  at. % を超える量を  $Bi$  で置換すると、結晶化温度 ( $T_x$ ) の低下を引き起し、一定の情報を記録したまでの長期間の保存が難しくなり、加えて記録時におけるレーザーのパワーが高くなりすぎ好ましくない。したがって、 $Bi$  の置換量は記録層の組成の  $Sb$  の  $15$  at. % 以下 (好ましくは  $12$  at. % 以下) とする。

【0017】また本発明によれば、記録層の上記  $Te$  の一部を  $Se$  で置換することによって記録の際のレーザーのパワーを小さくし、また記録の消去時間をさらに短縮する効果がある。しかし、 $Te$  の  $15$  at. % を超える量を  $Se$  で置換すると、記録層の相分離が生じ、記録・消去の繰り返し精度が悪化する上に、記録の消去時間が長くなる。したがって、 $Se$  の置換量は、記録層の組成の  $Te$  の  $15$  at. % 以下 (好ましくは  $12$  % 以下) とする。

【0018】さらに、本発明の書換え可能型光情報媒体においては、上記組成を有する記録層の少なくとも上面に、 $Y_2O_3$  を含有する誘電体物質からなる保護層が設けられる。この保護層は、非晶質 (記録) 状態と結晶質 (消去) 状態との間のコントラスト比を大きくするとともに、記録・消去の繰り返しを  $10^6$  回以上にわたって安定に行うことに大きく貢献する。この効果を奏する理由は完全に解明されていないが、コントラスト比が改善された理由は、上記保護層の熱伝導率が高いため、記録の冷却速度が十分大きくなり、非晶質化 (記録) が容易となるためと考えられる。また、繰り返し精度が改善された理由は、上記保護層が前記記録層に対して付着力が高いこと、融点が高く熱的に安定であること、及び保護層を形成した後の残留応力が小さいためと考えられる。

【0019】また、上記保護層中の  $Y_2O_3$  の一部を  $ZnS$  に置換することによって、前記  $Y_2O_3$  の保護層の効果を損なうことなく、記録の際におけるレーザーのパワーを削減させること (換言すれば、記録感度を良くする

こと) ができる。この効果を発揮させるためには  $ZnS$  を保護層中 10 mol% 以上 (望ましくは 20 mol% 以上、さらに望ましくは 30 mol% 以上) 含有させることができ。しかしながら、 $ZnS$  を保護層中に 85 mol% を超えて含有させると、記録・消去の繰り返し精度が悪化するため  $ZnS$  保護層中の含有量は 85 mol% 以下 (望ましくは 80 mol% 以下) に限定される。さらに、上記保護層は、記録・消去の繰り返しによる基板の劣化や記録層の湿気による劣化を防ぐ効果も有する。

【0020】次に、本発明の書換え可能型光情報記録媒体の製法について述べると、先ず、基板として、ガラス基板またはプラスチック基板を用意し、この上に所望により  $Y_2O_3$  などからなる下地層を設けた後、通常のスパッタリング法、真空蒸着法等によって前記一般式の  $GeTeSb$  含有材料からなる記録層及び  $Y_2O_3$  を含有する保護層を形成する。

【0021】スパッタリング法を用いる場合、記録層用のスパッタターゲットとしては、例えば、以下のようにして合成したものを用いる。すなわち、純度 5 以上の  $Ge$ 、 $Te$ 、 $Sb$ 、 $Se$  及び  $Bi$  等を、透明石英ガラス製のアンプル中に所定の組成となるようにして入れ、次にこれを 10<sup>-4</sup> Torr の真空中に排気して封じる。次いでこれを回転溶融炉で 850°C で 15 時間よく混合しながら溶融し、かかる後、冷却してスパッタターゲット合金母材を得る。このスパッタターゲット合金母材を研磨して例えば 75~100 mm、厚さ 5 mm 程度の円盤状のターゲットを形成する。

【0022】記録層及び保護層の成膜のためのスパッタリング法としては、例えば高周波マグネットロンスパッタリング法が用いられ、これは高周波マグネットロン型スパッタ装置に前記記録層用合金製のスパッタターゲットあるいは保護層用スパッタターゲットを取付け、所定の真空中度 (例えば 5 × 10<sup>-4</sup> ~ 2 × 10<sup>-4</sup> Torr) で、Ar ガスを所定の分圧 (例えば 1 ~ 10 mTorr) となるように導入し、高周波電力 (例えば記録層では 10 ~ 100 W、保護層では 100 ~ 500 W) を印加することによって行われる。

### 【0023】

【作用】本発明の書換え可能型光情報記録媒体において、前記一般式で表される組成の  $GeTeSb$  含有材料からなる記録層は、結晶状態の結晶系が六方晶であることが X 線回折により確認されている。そして、前記の  $Y_2O_3$  を含有する保護層の熱伝導性が良いため、記録層の非晶質化 (記録化) の際に、非晶質化されずに残る結晶の割合が極めて小さい。したがって、コントラスト比を例えば 25% 以上の如く高くすることができる。従つて、前記条件 (a) を満足する。

【0024】また、前記記録層においては、非晶質 (記録) 状態と結晶質 (消去) 状態とを交互に例えば 10<sup>4</sup> 回以上繰り返しても、相分離により非晶質状態と結晶質

状態の組成とがそれぞれ最初と最後で大きく変化せず安定であり、加えて記録層と保護層との付着力が高く、また残留応力が小さいため、10<sup>6</sup> 回以上の記録・消去の可逆的繰り返しが可能であり、前記条件 (b) も満足する。

【0025】さらに、前記記録層においては結晶化温度 ( $T_x$ ) が例えば、120°C 以上と高く、結晶化の活性化エネルギー (E) も例えば、2.0 eV 以上と高いので、非晶質状態の熱的安定性にすぐれており、室温で 1

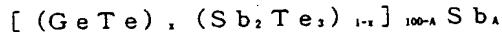
10 年以上の保存が可能である。また  $Y_2O_3$  含有保護層の融点も高く、熱的に安定である。したがって、前記条件 (c) も満足する。

【0026】さらに、前記一般式で表される組成の  $GeTeSb$  含有材料からなる記録層においては、前記保護層の熱伝導性が良いために、結晶時において結晶化されずに残存する非晶質の割合が非常に少ないので、記録・消去の相変化において分相を伴わず、その結果、消去時間を、例えば 0.2  $\mu$ sec 以下の如く極めて短くすることができます。したがって、前記条件 (d) も満足する。

### 【0027】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0028】(実施例 1) 基板として、石英ガラス基板を用い、この基板上に、マグネットロンスパッタ法により膜厚 120 nm の  $Y_2O_3$  膜を形成した。次にスパッタターゲットとして、一般式



(ただし式中、A は 60 at. % であり、x は 0.67 で 30 あり、さらに Sb の 4.4 at. % が Bi に、Te の 0 ~ 15 at. % が Se にそれぞれ置換されている) で表される組成の合金製ターゲットを用い、これを高周波マグネットロン型スパッタ装置内の所定位置に取り付け、2 × 10<sup>-4</sup> Torr 以下の真空中度で、Ar ガスを 5 × 10<sup>-4</sup> Torr の分圧となるように導入し、50 W 以下の高周波電力を印加することにより、前記の  $Y_2O_3$  膜付き基板上に 5 元合金からなる膜厚 20 nm の記録層を形成した。

【0029】次にこの記録層の上に、高周波マグネットロンスパッタ法により膜厚 20 nm の  $Y_2O_3$  からなる保護層を形成した。さらに、この保護層の上に、高周波マグネットロンスパッタ法により膜厚 100 nm の Al 金属層を形成し、書換え可能型光情報記録媒体を得た。このようにして作製した書換え可能型光情報記録媒体は、その記録層が非晶質状態と、結晶質状態の中間の状態になっているため、記録に先立ってこれを結晶質状態にする必要がある。これは初期化と呼ばれ、本実施例では以下のようにして行った。すなわち、前記記録層に半導体レーザーパルスを照射してこれを溶融、急冷し、非晶質化することによって前記中間状態を解消し、かかる後これを弱い 40 光で加熱する (その際、Al 金属層の上部を 100 nm の

50 光で加熱する (その際、Al 金属層の上部を 100 nm の

前記と同様の保護層で覆うようにした。また真空中で加熱してもよい。) ことによって結晶化した。

【0030】この初期化の光情報記録媒体について、コントラスト比、記録・消去の繰り返し回数、結晶化温度

|                  |                       |
|------------------|-----------------------|
| コントラスト比          | 30%                   |
| 繰り返し回数           | $4 \times 10^6$ 回     |
| 結晶化温度 (Tx)       | 179°C                 |
| 結晶化の活性化エネルギー (E) | 2.6 eV                |
| 消去時間             | $< 0.2 \mu\text{sec}$ |

なお、上述の各物性の測定方法は下記の通りである。

【0032】コントラスト比 (%) …従来技術のところ  
で述べたように、

$$C = (V_c - V_s) / V_c \times 100 \text{ (%)}$$

により求めた。

【0033】繰り返し回数…記録した後、その反射率 (Ra) を測定し、次に消去した後、その反射率 (Rc) を測定する。これを繰り返し、コントラスト比が 25%まで低下したところまでの回数をもって繰り返し回数とした。

【0034】なお、上述のコントラスト比と繰り返し回数の測定においては、記録の際の 830 nm のレーザのパワー及び照射時間をそれぞれ 21.5 mW, 0.05 μsec、消去の際の 830 nm のレーザのパワー及び照射時間をそれぞれ 10.5 mW, 0.10 μsec として行った。

【0035】結晶化温度 (Tx) …理学電気(株)製の高感度示差走査熱量計 DSC8240B により測定した (昇温速度 10°C/min)。

【0036】結晶化の活性化エネルギー (E) …5, 10 及び 20°C/min の少なくとも 3 種類の昇温速度を用いて結晶化温度を求め、キッシンジャープロットにより算出した。

【0037】消去時間…21.5 mW の出力を有するレーザビームを記録層に照射し、溶融・急冷して非晶質化した後、これにパルス幅を 0.05 μsec づつ順次増加させた 10.5 mW の出力を有する結晶化(消去)レーザパルスを照射して各部分を次々と結晶化させる。結晶化処理が終わったら、次にこの結晶化処理を施した部分に 0.5 mW, 1 μsec の再生用レーザパルスを順次照射していく、その反射率を測定する。反射率の強度が飽和する部分における前記結晶化レーザパルスのパルス幅を求めれば(前記結晶化レーザの照射位置と前記再生用レーザの照射位置とを対応づけておくことにより求めることができる)、それがすなわちこの条件下での求めるべき消去時間である。このような測定をレーザ出力を変えて種々行い、各条件下における消去時間を求め、こうして求めた消去時間のうち最小のものをこの記録層の消去時間とした。

【0038】(実施例 2~9) 記録層の材料を表 1 及び表 2 で示したように種々変動させた以外は実施例 1 と同

(Tx) 及び結晶化の活性化エネルギー (E) 並びに記録の消去時間を求めたところ、下記の通りであり、全ての物性について満足すべきものであった。

【0031】

|                  |                       |
|------------------|-----------------------|
| コントラスト比          | 30%                   |
| 繰り返し回数           | $4 \times 10^6$ 回     |
| 結晶化温度 (Tx)       | 179°C                 |
| 結晶化の活性化エネルギー (E) | 2.6 eV                |
| 消去時間             | $< 0.2 \mu\text{sec}$ |

様にして 8 種の光情報記録媒体を得た。得られた実施例 2~9 の光情報記録媒体は、その各種物性を表-1 及び表-2 に示すように、コントラスト比が 25% を超え、繰り返し回数が  $10^6$  回を超える、結晶化温度が 120°C を超え、結晶化の活性化エネルギーが 2.0 eV を超え、消去時間が

10 消去時間が 0.02 μsec 未満であって、実施例 1 の光情報記録媒体と同様に優れていた。

【0039】(実施例 10~13) 保護層の材料を表 2 で示したように種々変動させた以外は実施例 1 同様にして 4 種の光情報記録媒体を得た。得られた実施例 10~13 の光情報記録媒体は、その各種物性を表-2 に示すように、コントラスト比が 25% を超え、繰り返し回数が  $10^6$  回を超える、結晶化温度が 120°C を超え、結晶化の活性化エネルギーが 2.0 eV を超え、消去時間が 0.02 μsec 未満であって、実施例 1 の光情報記録媒体と同様に優れていた。

【0040】さらに、記録の際のレーザパワーにおいて、実施例 1 の光情報記録媒体は 21.5 mW 必要だったのに対し、実施例 10~13 の光情報記録媒体では、実施例 10 が 17.9 mW、実施例 11 が 14.0 mW、実施例 12 が 14.0 mW、実施例 13 が 14.4 mW と小さくすることができた。すなわち、実施例 10~13 の光情報記録媒体は、記録感度が優れたい。

【0041】(比較例 1) 保護層の材料を ZnS とした以外は実施例 1 と同様にして光情報記録媒体を得た。得られた比較例 1 の光情報記録媒体は、その各種物性を表-3 に示すように、コントラスト比を保った繰り返し回数も  $2 \times 10^6$  回にとどまり、また記録の際に必要とするレーザのパワーも 22.5 eV と高く記録感度が弱く、実施例 1 の光情報記録媒体に比べて劣っていた。

【0042】(比較例 2) 記録層の材料を表-3 に示すように x を小さくし、Se を所定量より多く含有させて光情報記録媒体を得た。得られた比較例 2 の光情報記録媒体は、その各種物性を表-3 に示すように、繰り返し回数は  $10^6$  回にとどまり、また消去時間が 1 μsec を超え、実施例 1 の光情報記録媒体に比べて劣っていた。

【0043】

【表 1】

表-1

| 実施例                        | 1                             | 2                             | 3                             | 4                             | 5                             | 6                             | 7                             |
|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| A (at.%)                   | 60                            | 60                            | 60                            | 60                            | 60                            | 70                            | 50                            |
| x                          | 0.67                          | 0.67                          | 0.67                          | 0.67                          | 0.67                          | 0.67                          | 0.67                          |
| Sbに対する<br>Biの置換量<br>(at.%) | 4.4                           | 2.2                           | 0.0                           | 0.0                           | 4.4                           | 3.3                           | 5.6                           |
| Teに対する<br>Seの置換量<br>(at.%) | 4.4                           | 2.2                           | 0.0                           | 4.4                           | 0.0                           | 3.3                           | 5.6                           |
| 保護層の組成                     | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| コントラスト比(%)                 | 30                            | 30                            | 30                            | 30                            | 30                            | 30                            | 30                            |
| 繰り返し回数(回)                  | 4×10 <sup>6</sup>             | 3×10 <sup>6</sup>             | 3×10 <sup>6</sup>             | 3×10 <sup>6</sup>             | 2×10 <sup>6</sup>             | 4×10 <sup>6</sup>             | 3×10 <sup>6</sup>             |
| 結晶化温度(℃)                   | 179                           | 189                           | 196                           | 199                           | 179                           | 170                           | 184                           |
| 結晶化の活性化<br>エネルギー(eV)       | 2.6                           | 2.6                           | 2.6                           | 2.7                           | 2.8                           | 2.8                           | 2.6                           |
| 消去時間(μsec)                 | <0.2                          | <0.2                          | <0.2                          | <0.2                          | <0.2                          | <0.2                          | <0.2                          |

【表2】

【0044】

表-2

| 実施例                        |                   | 8                 | 9   | 10  | 11  | 12  | 13   |
|----------------------------|-------------------|-------------------|---|---|---|---|------|
| A (at.%)                   | 80                | 20                | 60  | 60  | 80  | 60  | 60   |
| X                          | 0.67              | 0.67              | 0.67  | 0.67  | 0.67  | 0.67  | 0.67 |
| Sbに対する<br>Biの置換量<br>(at.%) | 7.8               | 8.9               | 4.4   | 4.4   | 4.4   | 4.4   | 4.4  |
| Teに対する<br>Seの置換量<br>(at.%) | 7.8               | 8.9               | 4.4   | 4.4   | 4.4   | 4.4   | 4.4  |
| 保護層の組成                     | $Y_2O_3$<br>$ZnS$ | $Y_2O_3$<br>$ZnS$ | $Y_2O_3$<br>$...80mol\%$<br>$ZnS$<br>$...20mol\%$ | $Y_2O_3$<br>$...60mol\%$<br>$ZnS$<br>$...40mol\%$ | $Y_2O_3$<br>$...40mol\%$<br>$ZnS$<br>$...60mol\%$ | $Y_2O_3$<br>$...20mol\%$<br>$ZnS$<br>$...80mol\%$ |      |
| コントラスト比(%)                 | 30                | 30                | 30  | 30  | 30  | 30  | 30   |
| 繰り返し回数(回)                  | $4 \times 10^8$   | $3 \times 10^6$   | $4 \times 10^6$                                   | $4 \times 10^6$                                   | $5 \times 10^6$                                   | $2 \times 10^6$                                   |      |
| 結晶化温度(℃)                   | 179               | 177               | 179   | 179   | 179   | 179   | 179  |
| 結晶化の活性化<br>エネルギー(eV)       | 2.6               | 2.6               | 2.6   | 2.6   | 2.6   | 2.6   | 2.6  |
| 消去時間(μsec)                 | <0.2              | <0.2              | <0.2  | <0.2  | <0.2  | <0.2  | <0.2 |

【0045】

【表3】

表-3

| 比較例                | 1                 | 2                             |
|--------------------|-------------------|-------------------------------|
| 記録層の組成             | A (at.%)<br>60    | 0                             |
|                    | x<br>0.67         | 0.67                          |
| Sbに対するBiの置換量(at.%) |                   |                               |
|                    | 4.4               | 12                            |
| Teに対するSeの置換量(at.%) |                   |                               |
|                    | 4.4               | 22                            |
| 保護層の組成             | ZnS               | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| コントラスト比(%)         | 80                | 80                            |
| 繰り返し回数(回)          | 2×10 <sup>5</sup> | 1×10 <sup>5</sup>             |
| 結晶化温度(℃)           | 179               | 171                           |
| 結晶化の活性化エネルギー(eV)   | 2.6               | 2.4                           |
| 消去時間(μsec)         | <0.2              | >1.0                          |

なお、記録層の組成は光電子分光法で、保護層の組成はEDAXによりそれぞれ確認した。記録層及び保護層の組成はいずれも設定値とほぼ等しく、すれば最大でも5%程度であった。

【0046】なお、実施例では、基板は石英ガラスを用いたが、他のもの例えばポリカーボネートやPMMAといった樹脂等でも良い。

【0047】なお、実施例では、成膜はマグネットロンスパッタ法によって行ったが、直流スパッタ法、真空蒸着法、スピノコート法及びプラズマCVD法等でも良い。マグネットロンスパッタ法においても、スパッタターゲットとして、GeTe、Sb、Te、ZnS、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb、Ge、Te等の板を別々にとり、それらを同時にスパッタする等の方法でも良い。

【0048】さらに、実施例1～13では、保護層上にAl金属層を設けたが、この理由は、第一に金属層は熱伝導性に優れていることから記録層の急冷が容易となり記録化(非晶質化)の感度をさらに良くすることが可能となるためであり、第二に金属層は記録層を透過したレーザ光を反射させることからレーザ光を記録層に有効に取り入れることが可能となるためである。金属層はAlの他に、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、Pd、Ag、Ir、Pt、Au等の金属やその合金を用いることがで

きる。また、これらの金属層を設けなくても、本発明の情報記録媒体の記録・消去の機能は充分に優れているものである。

【0049】また、レーザ光を基板側から記録膜に照射する構造に何ら限定されるものではなく、例えば、その逆側(記録層の上面側)からレーザ光を入射させるようにもさしつかえない。その際、基板材料は透明な材質に限定されず、Al合金、Ni合金等の金属材料や、サイアロン等のセラミック材料を用いることもできる。

## 10 【0050】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の書換え可能型光情報記録媒体は、(a)記録状態と消去状態におけるコントラスト比が大きく、(b)記録・消去を10<sup>5</sup>回を超えて多数回繰り返し安定に行うことができ、(c)記録を長期間安定に保存することができ、(d)記録の消去時間が短い、等の種々の利点を有し、高いコントラスト比を伴った記録・消去を10<sup>5</sup>回以上にわたって安定に繰り返すことができる。

## 【図面の簡単な説明】

20 【図1】は本発明の書換え可能型光情報記録媒体における記録層の組成範囲の限定理由を説明するための図である。

【図1】

